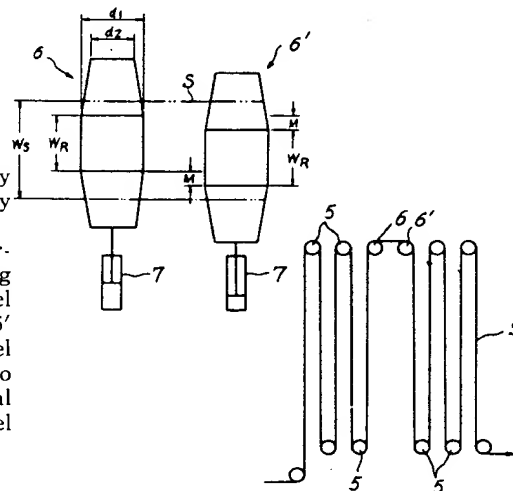


(54) **METHOD OF PREVENTING LATERAL DEVIATION IN CONTINUOUS FEEDER OF STEEL STRIP**

- (11) 56-87633 (A) (43) 16.7.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 54-162814 (22) 17.12.1979  
 (71) KAWASAKI SEITETSU K.K. (72) YUJI SHIMOYAMA  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C21D9/66, C21D1/00, C21D9/52

**PURPOSE:** To correct titled horizontal deviations always automatically by suitably moving two parallel guide rolls having roll crowns in an axial direction thereby changing the self-centering force of the passing steel strip.

**CONSTITUTION:** In the heating zone of, for example, a continuous annealing furnace, a steel strip S passes hearth rolls 6, 6' having lateral deviation preventing mechanism via ordinary hearth rolls 5 which are guide rolls for conveying. The steel strip again goes through the rolls 5 and is sent to the next section. The rolls 6, 6' have flat part widths  $W_R$ , and taper crowns in taper parts. According to the steel strip width  $W_S$ , at least one of the rolls 6, 6' is moved axially via a cylinder 7 to make the flat part formed by the rolls 6, 6' larger by the moved width M, like total width  $(W_R + M)$ , thereby giving self-centering force corresponding to the steel strip width  $W_S$  and correcting lateral deviations.

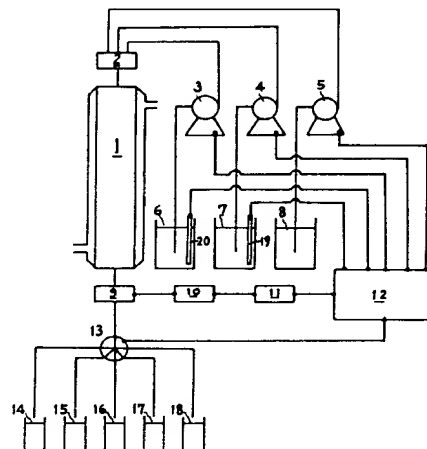


(54) **CONTROLLING METHOD FOR METALLIC ELEMENT SEPARATING OPERATION**

- (11) 56-87634 (A) (43) 16.7.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 54-166088 (22) 20.12.1979  
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) TETSUYA MIYAKE(4)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C22B3/00, C22B59/00

**PURPOSE:** To separate metallic elements simply and correctly in a short time by measuring a pH change of a soln. flowing out of an ion exchange resin column to control various operations such as metallic ion displacement development, elution and separation.

**CONSTITUTION:** A porous cation exchange resin is converted into an H type one and packed in column 1. An aqueous copper (II) chloride soln. in tank 6 is fed into 2 column 1 to convert all of the resin into a Cu(II) type one. A signal is sent to automatic controller 12 from level gauge 20, and controller 12 stops pump 3 and actuates pump 4. A necessary amount of an aqueous soln. contg. rare earth elements (metallic elements to be separated) and a complexing agent is fed to column 1 with pump 4. In accordance with a signal from level gauge 19 controller 12 stops pump 4 and starts pump 5, thereby feeding an aqueous complexing agent soln. in tank 8 to column 1. The resulting eluate is separated and gathered in receivers 15~18 in accordance with the pH through pH measuring electrode 9, pH meter 10 and pH recorder 11. Receiver 14 receives a soln. flowing out of column 1 while pump 3 or 4 is working.

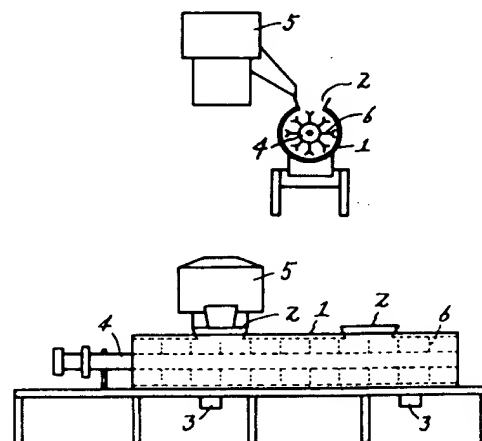


(54) **FORMING METHOD FOR PROTECTIVE COVERING LAYER OF LANCE DIPPED IN MOLTEN METAL**

- (11) 56-87635 (A) (43) 16.7.1981 (19) JP  
 (21) Appl. No. 54-162992 (22) 15.12.1979  
 (71) SHIN NIPPON SEITETSU K.K.(1) (72) SHINPEI SASAKI(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>3</sup>. C22B9/10, C21C1/02

**PURPOSE:** To uniformly form the titled covering layer all over the lance length by leaving a gap corresponding to the necessary thickness of the layer in a horizontally installed frame to provide a covering layer forming part and injecting and packing a covering material into the gap part.

**CONSTITUTION:** A covering layer forming material prepared by blending powdered refractory, aggregate, steel fiber, etc. is kneaded with kneader 5 and injected and packed into frame 1 from injection hole 2. During or after the injection vibrator 3 is actuated to uniformly pack the material around lance body 4. In order to link the material to body 4 and hold it firmly and surely, studs 6 are suitably implanted in the outside of body 4. The material is sufficiently injected into the covering layer forming part of body 4 and solidified, and after detaching frame 1 the resulting layer is dried by a proper means.



⑨ 日本国特許庁 (JP)  
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
昭56—87634

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 22 B 3/00  
59/00

識別記号

庁内整理番号  
7333—4K  
7537—4K

⑬ 公開 昭和56年(1981)7月16日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 金属元素分離操作の制御方法

⑮ 特 願 昭54—166088

⑯ 出 願 昭54(1979)12月20日

⑰ 発 明 者 三宅哲也

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑱ 発 明 者 武田邦彦

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 鬼塚初喜

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号旭化成工業株式会社内

⑳ 発 明 者 奥山一男

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉑ 発 明 者 島村泰樹

川崎市川崎区夜光1丁目3番1  
号旭化成工業株式会社内

㉒ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪府北区堂島浜1丁目2番6  
号

㉓ 代 理 人 弁理士 星野透

明 細 書

1. 発明の名称

金属元素分離操作の制御方法

2. 特許請求の範囲

(1) 錯形成剤とイオン交換樹脂を用いて金属元素混合物の各元素を分離取得する方法におけるイオン交換樹脂層内の金属イオン吸着帯成分の時系列的変化を検出して、金属イオンの置換展開・溶解・分別等の諸操作を制御するに当り、検出特性値として溶液pHの時系列的变化を用いることを特徴とする金属元素分離操作の制御方法。

(2) 検出端として流液体中pH固定電極を用いてpHを測定し、このpH値の変化の微分値を検出特性値とする特許請求の範囲第1項記載の金属元素分離操作の制御方法。

(3) 金属元素混合物が希土類元素混合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載の金属元素分離操作の制御方法。

(4) 分離反応を30℃以上の温度、2kg/d以上の圧力で行なう特許請求の範囲第3項記載の金属元素

分離操作の制御方法。

(5) 分離反応を30～150℃の温度範囲で行なう特許請求の範囲第4項記載の金属イオンの分別制御方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、錯形成剤とイオン交換樹脂を用いて金属元素混合物から各元素を分離する操作の新規な制御方法に関する。

例えば、希土類元素の分離法として、錯形成剤、錯形成剤受容剤を用い陽イオン交換樹脂充填塔内において希土類元素の混合物を置換的に展開して各元素毎の吸着帯を形成せしめて分離取得する方法が知られている。この分離操作において、塔内充填樹脂層内の吸着イオン帯の推移状況の正確な把握が出来ていなければ、置換的展開・溶解・分別・準備の各段階操作が正確に実施できず、適切な操作さえ行なえば高い分離効率を以て高純度元素を分離取得できる等の場合でも、実用上合格点のとれる分離取得は不可能となる。

樹脂充填塔内の吸着帯の移動状況把握の為に

これまで塔下部にフラクションコレクターを設け、各フラクションの希土類元素の組成を次々に吸光度計、酸化還元電極、蛍光X線分析装置、発光分析装置、分光光度計等を用いて測定していた。しかし、これらの分析方法による分析作業は複雑なため、分析値が判明するまでに長時間を要する等の欠点があった。

又、流出液の直接検出法として、イオン交換樹脂充填塔下部に流動セルをとりつけ希土類元素の吸収スペクトルを分光光度計で測定して希土類元素混合物吸着帯の推移状況を検出する方法が知られているが、この方法では一部の金属元素しか検知できないという欠点があった。

以上に鑑み、本発明者らは、樹脂層内の吸着帯の推移状況を簡便に把握して分離操作を容易に制御する方法の確立をめざして、塔内樹脂層内を移動する希土類元素混合物の吸着帯の液組成を、金属イオン濃度、錯形成剤イオン濃度、水素イオン濃度等に細かく分類して分析検討した結果、該吸着帯内部では、錯形成剤の種類、濃度、希土類元

素の種類、濃度によつて水素イオン濃度が変化しており、塔からの流出液の水素濃度を測定してpHの変化を知るだけで、流出液中の希土類元素の種類、成分組成を判別し得て、正しい分別操作が実施可能であることを見出し、本発明をなすに至つた。

即ち、本発明は、錯形成剤とイオン交換樹脂を用いて金属元素混合物の各元素を分別取得する方法におけるイオン交換樹脂層内の金属イオン吸着帯成分の時系列的変化を検出して、金属イオンの従来の展開・分離・分別等の諸操作を制御するに当り、検出特性値として溶液pHの時系列的変化を用いることを特徴とする金属元素分離操作の制御方法に関するものである。

本発明の適用対象となる金属元素混合物の金属元素は特に限定される訳でなく、何でもよいが、例えば次のものが例示される。アインスタイニウム、亜鉛、アクチニウム、アスタチン、アメリカシウム、アルミニウム、アンチモン、イツタルビウム、イットリウム、イリジウム、タングステン、ウラン、

- 3 -

- 4 -

エルビウム、オスミウム、カドミウム、ガドリニウム、ガリウム、カリホルニウム、カルシウム、セリウム、金、銀、クロム、ケイ素、ゲルマニウム、コバルト、サマリウム、ジスプロシウム、ジルコニウム、水銀、スカンジウム、スズ、ストロンチウム、セシウム、セリウム、セレン、タリウム、タンタル、チタン、トリウム、テクネチウム、鉄、テルビウム、テルル、銅、トリウム、鉛、ニオブ、ニッケル、ネオジム、ネプツニウム、ノーベリウム、パータリウム、白金、バナジウム、ハフニウム、パラジウム、バリウム、ビスマス、ヒ素、フェルミウム、プラセオジム、フランシウム、プルトニウム、プロトアクチニウム、プロメチウム、ベリリウム、ホウ素、ホルミウム、ボロニウム、マグネシウム、マンガン、メンデレビウム、モリブデン、ユウロビウム、ラジウム、ランタン、リン、ルテチウム、ルチニウム、ルビジウム、レニウム、ロジウム、ローレンシウム、インジウムである。

錯形成剤とイオン交換樹脂を用いる置換展開イ

- 5 -

オン交換クロマトグラフィー法は、性質が類似している為に通常の方法では分離困難な金属元素混合物の分離に特に好適に用いられる方法であり、このように元素混合物としての好例は希土類元素混合物である。本発明の制御方法は、従つて希土類元素混合物の分離法において好適に用いられる。希土類元素とは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、トリウム、イツタルビウム、ルテチウムの17種類をいう。

以下本発明を詳細に説明する。

この説明は分離困難な実例である希土類元素の分離を例にとつて行なう。この説明における原理原則は勿論、他の金属元素混合物の分離においても妥当する筈である。

希土類元素の分離には、好ましい方法として置換的展開法が採用されている。この方法は、錯形成剤と錯形成剤受容剤（以後受容剤と言う）と、

- 6 -

陽イオン交換樹脂を用いる方法である。好ましい結形成剤としては、クエン酸、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシカルボン酸類、エチレンジアミン四酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサミン四酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸、エチレングリコール-ビス(2-アミノエチル)エーテル-N,N,N',N'-四酢酸、ジエチレントトラアミン五酢酸、ビス(2-アミノエチル)エーテル-N,N,N',N'-四酢酸、ニトリロ三酢酸、イミノ二酢酸等のアミノポリ酢酸類が挙げられ、又好ましい受容剤としては、Pb(II)イオン、Pd(II)イオン、Ni(II)イオン、V(VO)イオン、Cu(II)イオン、Hf(IV)イオン、Zn(II)イオン、Zr(IV)イオン、Hイオン、Ga(III)イオン、Ti(III)イオン、In(III)イオン、Fe(III)イオン、V(III)イオン等がある。

又、陽イオン交換樹脂としては、ゲル型及び多孔性の陽イオン交換樹脂が用いられる。

次に、これらの結形成剤、受容剤、陽イオン交換樹脂を用いた希土類元素混合物の分離工程の1例について、本発明の制御方法を用いる工程の1

- 7 -

部を水素イオン型からCu(II)型に換えるのに必要十分な液量を設定し、液面計20の信号が自動制御装置12に送られ、そこからポンプ3を停止させ、ポンプ4を作動させる信号を送るよう配線されている。タンク7の液面計19はタンク7内の希土類元素とEDTAを含有する水溶液の処理したい量に設定してある。処理量がポンプ4によりカラム1に送られると、19からの信号により12は信号を送ってポンプ4を停止し、ポンプ5を始動する。カラム1の下の配管中に設置されたpHメーターの信号により自動制御装置12は切換バルブ13に信号を送り、測定pHの変化に応じてバルブ13の切換を行なう。受槽14はポンプ3、4が動いている時の流出液を入れる槽である。流出液のpHが2.85になると流出液が受槽15に入るようにバルブ切換指令が出される。次いでpH2.75になると受槽16に入るように切換わり、pH2.85から受槽15に切換わり、pH2.90から受槽17に切換わり、pH3.00から又受槽15に、pH3.40から受槽18に、pH3.6から受槽15に切換えられる。その結果、受槽14には99.1%のサマリ

- 8 -

例について図面を用いて説明する。第1図はその工程図である。図において、1はジヤケット及びフィルター付きカラム、2は逆流防止弁付き圧力調整器、3,4,5は送液ポンプ、6,7,8は溶液タンク、9はpH測定電極、10はpHメーター、11は記録計、12は自動制御装置、13は切換バルブ、14,15,16,17,18は受槽、19,20は液面計である。

第1図を用いて実際の操作例について説明すると、カラム1にステレン-ジビニルベンゼン共重合物をスルホン化して得られる架橋度22の多孔性陽イオン交換樹脂を水素イオン型にしたものを充填してジヤケットに温水を通してカラム内温度を80℃に保つた。タンク6には塩化銅(II)2水和物0.015M/Lを含むpH3に調整した水溶液を入れ、タンク7には三塩化ランタン0.005M/L、三塩化ネオジム0.005M/L、三塩化サマリウム0.005M/L、エチレンジアミン四酢酸0.015M/Lを含むpH3になるように調整した水溶液が入れてある。又タンク8にはEDTA0.015M/Lを含むpH8.5の水溶液が入っている。タンク6の液面計20はカラム1内の樹脂全

- 9 -

ウムを含む水溶液が、受槽17にはネオジム98.6%を含む水溶液が、受槽18にはランタン92.5%を含む水溶液が得られた。

以上は、本発明の制御方法の実施態様の一つを示したものであるが、樹脂層内に置換的脱離・溶解されてくる液(これは樹脂層内の吸着帯の推移に対応する)のpHは、最後のEDTA水溶液供給後において、後掲実施例2のデータを示した第2図で明らかなように、単一元素からなる吸着帯では一定pH値を示し、2元素混合液で上昇し、次の別の単一元素吸着帯で再び一定となり、吸着帯形成元素に特有な一定pH値の段を示しながら次第に上昇して行くことが明らかである。従つて、このように吸着帯形成元素の種類とpH値との関係を正確に把握すれば、流出液のpHの時系列変化を検出して、制御プログラムを組むことができる。

pH測定には、配管内を流動する液体中のpHを流動速度に対応して検知する、流動体中pH測定電極を用いると便利である。この電極を管内又は配管内の測定箇所にとりつけ、これにpHメーターをつな

- 10 -

いでpHを知ると同時に、微分機能を内蔵する記録計によりpH変化を物理的に拡大することがより望ましい。これによりpH変化がより鮮明になり、分離操作が容易に行なえるようになる。この記録計からの情報を自動制御装置にインプットして、第1図に例示したように、供給液ポンプの作動停止開始、流出液切換バルブの切換を制御すれば良い。

尚、希土類元素の分離において陽イオン交換樹脂として、体積空隙率40%以上、架橋度1~99、好ましくは5~80、より好ましくは21~50の多孔性陽イオン交換樹脂が好ましいことが分つたが、樹脂充填塔内の操作温度を30℃以上、好ましくは50~150℃とし、塔内を24/d以上、好ましくは2~984/dの加圧状態に保つて運転すると、希土類元素混合物吸着層内部のpH変化がより大きく鮮明に検出できることが見出された。濃度上昇により元素の置換的展開反応速度が上昇し、吸着層内部のpH変化が大きく、かつ鮮明になつたものと思われる。又、24/d以上の塔内圧の保持は、気泡の発生等を防止することができ、そのために希土

- 11 -

類元素混合物吸着層の樹脂層内移動が円滑に進行し、かつpH電極の応答特性も向上し、pH変化がより鮮明になるものと考えられる。

本発明において用いる樹脂形成剤水溶液の好ましいpHは1~14、より好ましくは3~10であり、受容剤水溶液の好ましいpHは8以下、より好ましくは0001~6であり、希土類元素混合物水溶液の好ましいpHは0001~14、より好ましくは001~7である。

以下に実施例を示す。

#### 実施例1

内径08cm、高さ1mのフィルター及びジャケット付きカラムに、スチレン-ジビニルベンゼン共重合物をスルホン化して得られる架橋度21の多孔性陽イオン交換樹脂を充填して、このカラムのジャケット内に温水を流して60℃に保つた。

次に塩酸0.5M/2の水溶液をカラム上部から流しカラム内のイオン交換樹脂を水素イオン型に変えた。

次に塩化銅(II)2水和物が003M/2、pHが3になるよう調整した水溶液をカラム上部から流しカ

- 12 -

ラム内のイオン交換樹脂をCu(II)型にした。

次に、このジャケット付きカラムの下部に流液体中pH電極を直径2mmのテフロンチューブで接続した。このpH電極にpHメーターと微分機能が内蔵された記録計を接続した。

次に、塩化ネオジム(III)6水和物008M/2、塩化プラセオジム(III)7水和物008M/2、エチレンジアミン四酢酸0016M/2、pH3になるよう調整した水溶液をカラム上部より254/dの圧力で500ml流した。次に、エチレンジアミン四酢酸0016M/2、pH8になるよう調整した水溶液を254/dで流しながら溶出液を、記録計の値をみながら分別採取した。分別採取した液のpHはpH2.92とpH3.04である。この分別採取した液の希土類元素組成は第1表に示したとおりであつた。

第 1 表

| pH 2.92    | pH 3.04      |
|------------|--------------|
| ネオジム 98.5% | プラセオジム 99.2% |

- 13 -

#### 実施例2

内径10cm、高さ1.5mのフィルター付きカラムにスチレン-ジビニルベンゼン共重合物をスルホン化して得られる架橋度20の多孔性陽イオン交換樹脂をCu(II)型にしたものを充填した。

次に塩化サマリウム0005M/2、塩化ネオジム0005M/2、塩化プラセオジム0005M/2、エチレンジアミン四酢酸0015M/2、pH3になるよう調整した水溶液を24/dの圧力でカラム上部より600ml流した。

次にエチレンジアミン四酢酸0015M/2、pH8.5に調整した水溶液を24/dの圧力で流しながらカラム下部より溶出してくる液をフラクシヨンコレクターで分別採取した。

このフラクシヨンのpHと希土類元素組成を第2図に示す。

#### 実施例3

内径20cm、高さ2mのジャケット及びフィルター付きカラムに、スチレン-ジビニルベンゼン共重合物をスルホン化して得られる架橋度21の多孔

- 14 -

性陽イオン交換樹脂を水素イオン型にしたものを充填してジャケット内に温水を流して90℃に保つた。

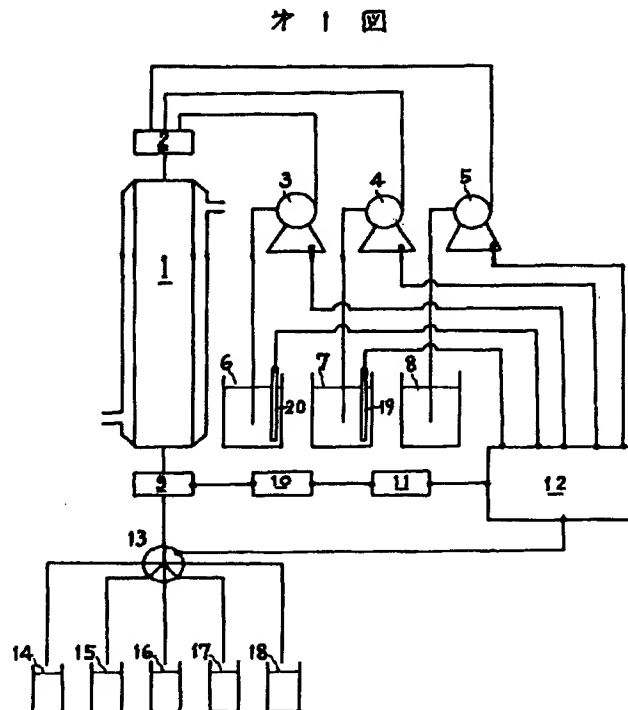
次に塩化ユウロビウム 0.005 M/L、塩化サマリウム 0.005 M/L、塩化セリウム 0.005 M/L、エチレンジアミン四酢酸 0.015 M/L、pH 3 になるよう調整した水溶液を 4 MPa の圧力でカラム上部より 2000 ml 流した。

次にエチレンジアミン四酢酸 0.015 M/L、pH 8.5 に調整した水溶液を 4 MPa の圧力で流しながらカラム下部より溶出してくる液をフラクションコレクターで分別採取した。このフラクションの pH と希土類元素組成を第 3 図に示す。

#### 4. 図面の簡単な説明

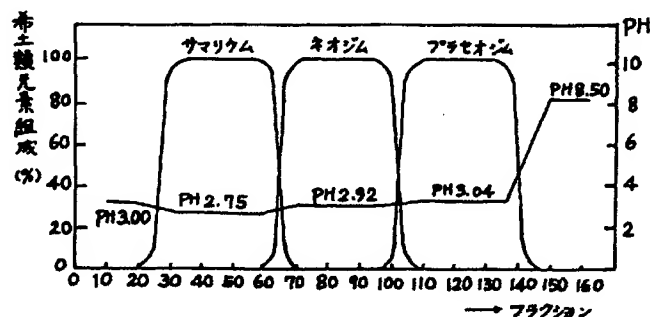
第 1 図は、本発明の一実施形態を示すフローチャートである。

第 2 図、第 3 図は、希土類元素分離の実施例における流出液の希土類元素組成変化と pH 変化との関係を示す図である。



- 15 -

オ 2 図



オ 3 図

